

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-144709

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
C23C 4/08  
H01G 9/058  
H01M 4/04  
H01M 10/40

(21)Application number : 09-316605

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 04.11.1997

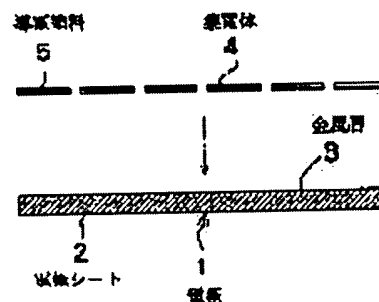
(72)Inventor : FURUBAYASHI MAKOTO  
MARUYAMA SATORU  
IJIMA TAKESHI

## (54) ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT AND MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode for electrochemical element and its manufacturing method that can efficiently conduct electrons to an inner electroconductive assistant, that can attain a contact with a current collecting part surer and stronger, and that can reduce internal resistance.

SOLUTION: A metallic layer 3 is provided on a surface of an electrode sheet 2 including an active material, an electroconductive assistant, and a binder to manufacture an electrode for electrochemical element. The metallic layer 3 comprises one among aluminum, nickel, copper, titanium, tungsten, stainless steel, gold, and platinum and is formed by means of thermal spraying or thin-film forming technology.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-144709

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	P I
H 0 1 M	4/02	B
C 2 3 C	4/08	
H 0 1 G	9/053	A
H 0 1 M	4/04	Z
	10/40	
		3 0 1 A
		審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-316605

(22) 出願日 平成9年(1997)11月4日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 古林 眞

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー  
ディーケー株式会社内

(72) 発明者 丸山 哲

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー  
ディーケー株式会社内

(72) 発明者 飯島 剛

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー  
ディーケー株式会社内

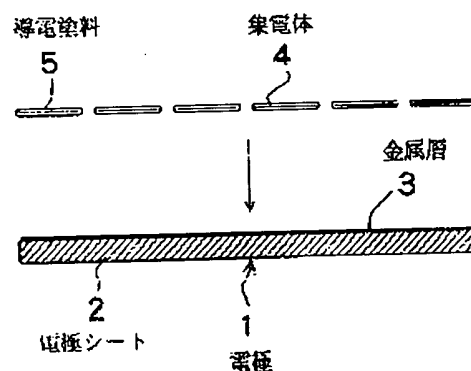
(74) 代理人 弁理士 村井 隆

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 効率的な内部導電助剤との電子伝導を可能とし、集電部分との接触をより確実、強固とすることが可能で、内部抵抗の低減が可能な電気化学素子用電極及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 活物質、導電助剤、バインダーを含む電極シート2の表面に金属層3を設けて電気化学素子用電極を作製する。前記金属層3はアルミ、ニッケル、銅、チタン、タンゲステン、ステンレス、金、白金のいずれかからなり、溶射又は薄膜作製技術により形成できる。



(2)

特開平11-144709

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質、導電助剤、バインダーを含むシート状電極材料の表面に金属層を設けたことを特徴とする電気化学素子用電極。

【請求項2】 前記金属層がアルミ、ニッケル、銅、チタン、タングステン、ステンレス、金、白金のいずれかからなる請求項1記載の電気化学素子用電極。

【請求項3】 活物質、導電助剤、バインダーを含むシート状電極材料の表面に、溶射又は薄膜作製技術により金属層を形成したことを特徴とする電気化学素子用電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等に適用可能な電気化学素子用電極及びその製造方法に係り、とくにシート状電極及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在様々な形の電池がエレクトロニクス分野から自動車用途あるいは電力貯蔵を意図した大型のものまで広く利用されている。

【0003】このような電池において通常電解質は液体が用いられているが、これを固体状に置き換えることにより、液漏れの防止あるいはシート構造化が可能になることが予想され、次世代タイプの電池として注目を集めている。特に現在、ノートブックパソコン等で急速に利用されているリチウムイオン二次電池等のシート化あるいは積層小型化が実現できれば、さらに応用展開が加速されることが予測されている。こうした固体状の電解質を用いる場合、セラミックス材料、あるいは高分子材料、あるいはそれらを複合化した材料が提案されている。その中で高分子電解質を電解液等を用い可塑化したゲル電解質は、液体系の高導電率と高分子系のプラスチック性を兼ね備えており、電解質開発の上で有望視されている。

【0004】ところで、ゲル状の電解質を電池に利用した例はすでに G.Feunllade, J. Appl. Electrochem. 5 (1975) p. 53-59 により開示されており、さらに米国特許第 2 963 18 号により実用的な系も提示されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このようなシート型電池の作製方法では、正極、負極、固体電解質を順次積層する。従って、従来の円筒型とは異なり平面型及び大面積のものが可能になる。しかしながらゲル状電解質を用いる場合、本質的に溶液系ではないため、電解質部分の内部抵抗が大きくなることは避けられない。従って、より実用に供するのに適した電池にするために、電極部分の抵抗を極力下げることが技術課題となっていた。

【0006】この電極部分の抵抗を低減させる要因として下記の4項目が考えられる。

- (1) 電極内部における電解質部分の抵抗
- (2) 電極活物質の反応速度に起因する抵抗
- (3) 電極内部の電子導電性を向上させるために添加している導電助剤の分散等による抵抗
- (4) 電極シートと集電体との接触抵抗

【0007】実際問題としてこれらの要因を分散することは困難であるが、特に大面積シート型を考える時、項目(4)の寄与が大きくなることが予測される。すなわち金属グリッド等の集電体を活物質、バインダーが主成分である電極に均一に接触させることが難しいことによる。

【0008】このため従来技術、例えば米国特許第 5 437 692 号等では、導電塗料を電極と集電体との界面に塗布することが考えられている。こうした方法によっても抵抗が低減されることは確かであるが、導電塗料は通常樹脂成分が主成分であるため特に大面積にする場合均一に接触させることが難しく、また電池等の電極材料に用いる場合、短き付けあるいは加熱処理に制限があるため、やはり接触に不安定要因が生じている。

【0009】以上の背景を考慮し本発明者らは検討した結果、集電体に用いる金属材料の選択よりも集電体自身と電極シートとの界面抵抗が影響していることが明らかになり、シート型電池（或いは電気二重層キャパシタ）の電極として最適な、電極と集電体との界面構造及びこれを作製する手段を見出した。

【0010】本発明は、上記の点に鑑み、効率的な内部導電助剤との電子伝導を可能とし、集電部分との接触をより確実、強固とすることが可能で、内部抵抗の低減が可能な電気化学素子用電極及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】本発明のその他の目的や新規な特徴は後述の実施の形態において明らかにする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の電気化学素子用電極は、活物質、導電助剤、バインダーを含むシート状電極材料の表面に金属層を設けた構成としている。

【0013】前記電気化学素子用電極において、前記金属層がアルミ、ニッケル、銅、チタン、タングステン、ステンレス、金、白金のいずれかであるとよい。

【0014】本発明の電気化学素子用電極の製造方法は、活物質、導電助剤、バインダーを含むシート状電極材料の表面に、溶射又は薄膜作製技術により金属層を形成したことを特徴としている。

## 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る電気化学素子用電極及びその製造方法の実施の形態を図面に従って説明する。

【0016】図1は本発明の実施の形態であって、電極と集電体を一体化する前の状態を示す。この図におい

(3)

特開平11-144709

3

て、1は正極又は負極となる電極であり、正極又は負極活物質、バインダー、導電助剤からなる電極シート（シート状電極材料）2の片面に、溶射（プラズマ溶射、アーク溶射等）、あるいは薄膜作製技術（スパッタリング、蒸着、プラズマCVD等）により金属層3を被着形成したものである。4は金属箔、金属メッシュ等の集電体であり、この集電体4は例えば導電塗料（導電性接着剤）5を塗布した状態にて金属層3に接合一体化される。この場合、導電塗料5が硬化した導電塗料層を介し金属層3と集電体4とが接合されることになる。金属層3はアルミ、ニッケル、銅、チタン、タングステン、ステンレス、金、白金のいずれかからなることが好ましい。

【0017】なお、集電体4に導電塗料を塗布しないで、金属層3を集電体4と直接接合させる構成とすることも可能である。

【0018】本発明の実施形態では、電極1表面上に上記方法により金属層3を設けることにより、効率的な内部導電助剤との電子伝導が可能になり、また得られた金属層3表面も適度に粗くすることができるため、集電部分との接触をより確実、強固にすることができる。従って、これらより、内部抵抗の低減効果が得られる。

【0019】なお、金属層3がアルミ、ニッケル、銅、チタン、タングステン、ステンレス、金、白金のいずれかであれば、リチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等の電解質又は正負極の材質に対して化学的に安定である。

【0020】また、金属層3の形成を溶射で行う場合、大気中での処理となり、製造上有利である。

【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例をリチウムイオン二次電池の電極を構成した場合を例にとり詳述する。

【0022】【実施例1】本実施例では下記の組成で正極を作製した。

正極活物質  $\text{LiCoO}_2$

バインダー PVDF Kynar 741（フッ化ビニリデンホモポリマー）

導電助剤 アセチレンブラック

これらの材料を重量比で80：10：10の割合で溶媒はNMP（ノルマルメチルピロリドン）を用いてペーストとしPETフィルム上に塗布した。乾燥後PETフィルムから剥離させ正極シートとした。

【0023】次に電極上に作製する金属層について説明する。この金属層はプラズマ溶射、アーク溶射等により直接正極シートの片側表面に形成する。溶射金属はA

l、Ni、Cu等であるが正極の場合は電気化学的にAlが適当である。溶射による付着量は $0.02\text{mg}/\text{cm}^2$ から $800\text{mg}/\text{cm}^2$ が適当である。この範囲に入っていれば正極シートから剥離もなくまた接触も十分にとれる。こうした金属層は電極材料内部にまで浸透でき

4

るため樹脂を基本とした導電塗料より、良好な接触が得られる。なお、溶射による付着量が $0.02\text{mg}/\text{cm}^2$ 未満では、金属層が薄すぎ、剥離し易く、接触も不十分となり易い。また、 $800\text{mg}/\text{cm}^2$ を超えると、金属層の厚みが過大となり、シートとしての柔軟性が失われ、また溶射の作業時間も長くなる。

【0024】【実施例2】本実施例では負極を作製した。

負極活物質 黒鉛

バインダー PVDF Kynar 741

導電助剤 アセチレンブラック

これらの材料を重量比で82：9：9に混合し溶媒はNMPを用いてペーストとし、実施例1と同様に塗布して電極化し、負極シートとした。溶射も同様に行うが、この場合はCuを用いた。

【0025】【実施例3】本実施例では実施例1と同様に作製するがバインダーはPVDF Kynar 2801（フッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンの共重合体）とした。他の条件は全く同じである。

【0026】【比較例】通常の電極、すなわち金属層を形成しない正負電極を同様に作製した。

【0027】以上の作製方法により作製した実施例1、2、3の電極に対して、比較例の通常の電極を作製して、内部抵抗の差の評価及び高分子固体電解質を用いてシート型電池の評価を行った結果、本発明の実施例1、2、3では比較例よりも1Cにおける放電容量が15%増加した。

【0028】以下の表1に内部抵抗を示した。但し、試料No. 1～3は実施例1で作製した電極、試料No. 4～6は実施例2で作製した電極、試料No. 7～9は実施例3で作製した電極であり、金属層が形成されていない比較例の正負電極の場合の抵抗値に対する比で表した。

【0029】表1

内部抵抗（相対値）

試料No. 1	0.85
試料No. 2	0.83
試料No. 3	0.80
試料No. 4	0.76
試料No. 5	0.82
試料No. 6	0.76
試料No. 7	0.87
試料No. 8	0.91
試料No. 9	0.85

【0030】表1から本発明による電極を用いた場合、内部抵抗が低下していること及び放電レート特性が向上していることがわかる。

【0031】以上本発明の実施の形態について説明してきたが、本発明はこれに限定されることなく請求項の記載の範囲内において各種の変形、変更が可能なのは当

(4)

特開平11-144709

5

6

業者には自明であろう。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、活物質、導電助剤、バインダーを含むシート状電極材料の表面に金属層を形成したので、シート状の電極と集電体との界面抵抗を低減させることができ、また効率的な内部導電助剤との電子伝導を可能とし、集電部分との接触をより確実、強固とすることが可能で、内部抵抗の低減が可能となる。また、二次電池に適用したときに放電レート特性の向上を図ることができる。

\*10

\*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電気化学素子用電極及びその製造方法の実施の形態であって、電極と集電体とを一体化する前の状態を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 電極
- 2 電極シート
- 3 金属層
- 4 集電体

【図1】

